

Janne Huhtala

VEDEN KONDENSAATIOKASVULLA TE- HOSTETTU AEROSOLIVARAAJA ALLE MIKROMETRISILLE HIUKKASILLE

Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta
Kandidaatintyö
Tammikuu 2020

TIIVISTELMÄ

Janne Huhtala: Veden kondensaatiokasvulla tehostettu aerosolivaraaja alle mikrometrille
hiukkasille
Kandidaatintyö
Tampereen yliopisto
Tekniikka ja luonnontieteet, TkK
Tammikuu 2020

Tässä kandidaatintyössä esitellään aerosolihiukkasten kasvatus–varauslaitteisto. Laitteisto kasvattaa varattavat 200 nm – 1 µm halkaisijan hiukkaset suuremmiksi ennen varaamista. Hiukkasten saamat varausluvut ja sähköiset liikkuvuudet ovat näin huomattavasti suuremmat kuin ilman kasvatusta.

Kasvatus–varauslaitteisto koostuu kasvatinputkesta ja koronavaraajasta. Kasvatus tapahtuu veden kondensaatiolla, ja kasvatusputkessa hyödynnetään ilman lämmönsiirtoon verrattuna nopeaa vesihöyryn diffuusiota tuomalla vesihöyryllä saturoitu näyte lämmitettyyn kosteaseinäiseen kasvun käynnistävään initiaattoriin.

Työssä esitellään hiukkasten varaamisen ja kondensaatiokasvun yhdistämisen hyötyjen teoreettiset perusteet. Lisäksi esitellään laboratoriomittaukset, joilla laitteiston toiminta varmennettiin ja tuotetut sähköinen liikkuvuus ja varausluku määritettiin. Laitteiston ensisijaisena sovelluskohteenä pidetään aerosolihiukkasten sähköistä leijuttamista, ja laitteiston toimintaa verrataan leijuttamisen yhteydessä aiemmin käytettyyn suuren varausluvun tuottavaan koronavaraajaan. Mittauksissa 200 nm – 1 µm halkaisijan hiukkaset saivat yhtä suuret varausluvut kuin vertailuvarauksella 3 µm:n hiukkaset. Noin mikrometrin halkaisijan hiukkasten saamat sähköiset liikkuvuudet olivat kertaluokkaa suuremmat kuin ilman kasvatusta.

Työssä ei määritetty kasvatus–varauslaitteiston hiukkashäviöitä eikä varattujen hiukkasten osuutta kaikista hiukkasista. Etenkin muiden sovelluskohteiden kannalta nämä olisivat oleellista tietoa, joten niiden osalta on tarvetta lisämittauksille. Lisäksi varausluvut ja sähköiset liikkuvuudet määritettiin SMPS:llä, mikä oli nopea, mutta ei välttämättä tarkin mahdollinen tapa, ja lisäksi se vaati takaisinlaskentaa ohjelmiston esilaskemasta datasta. Varausluvut ja sähköiset liikkuvuudet olisikin hyvä määrittää uudelleen hitaammalla, tarkemmalla ja mittausten menetelmänä suoremalla DMPS:llä. Tarkempien mittausten tarpeesta huolimatta jo tämän työn perusteella voi luotettavasti sanoa, että laitteistolla voidaan tuottaa merkittävästi suuremmat varausluku ja sähköinen liikkuvuus satojen nanometrien hiukkasille.

Avainsanat: aerosoli, kondensaatiokasvu, sähköinen liikkuvuus, varaaja, varausluku.

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck –ohjelmalla.

ABSTRACT

Janne Huhtala: Water condensation-enhanced aerosol charger for submicron particles
Bachelor's thesis
Tampere University
Engineering and Natural Sciences, BSc
January 2020

This bachelor's thesis presents a condensation-enhanced aerosol charger. The device grows particles of diameter 200 nm – 1 μ m bigger before charging them. The particles thus gain considerably higher charge numbers and electrical mobilities than they would without growth.

The condensation-enhanced aerosol charger consists of a growth tube and a corona charger. The growth is based on water condensing on the particles. The growth tube utilizes the higher mass diffusivity of water vapor compared to the thermal diffusivity of air by introducing the sample saturated with water vapor into a wet walled and heated initiator.

The theoretical basis of the benefits of combining condensational growth and particle charging is introduced in the thesis. The laboratory measurements to confirm the functionality of the device and to determine the charge numbers and electrical mobilities of the particles are also presented. The primary application of the device is considered to be along with electrodynamic levitation of particles, and its performance is compared to a high charging corona charger used before with electrodynamic levitation. In laboratory measurements, particles of diameter 200 nm – 1 μ m got as high charge numbers as 3 μ m particles with the comparison charger. The electrical mobilities were higher by an order of magnitude for particles of about 1 micron in diameter compared to charging them without growth.

The particle losses and the fraction of charged particles of the whole particle population were not determined in the thesis. These would be important pieces of information especially for other application areas so they impose a need for additional measurements. Also, the charge numbers and electrical mobilities were determined with SMPS which is a fast but not the most accurate way to do it. In addition to this, it requires calculating backwards from the data precalculated by the software. Therefore, it would be beneficial to determine the charge numbers and electrical mobilities again with the slower, more accurate and more direct method of DMPS. Despite of the need for additional measurements, this thesis already shows reliably that the device can be used to produce significantly higher charge numbers and electrical mobilities for particles with diameters in the hundreds of nanometers.

Keywords: aerosol, charge number, charger, condensational growth, electrical mobility

The originality of this thesis has been checked using the Turnitin OriginalityCheck service.

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO.....	1
2. AEROSOLIHIUKKASEN SÄHKÖISET OMINAISUUDET JA VARAAMINEN	3
2.1 Sähköinen liikkuvuus.....	3
2.2 Sähköinen varautuminen.....	5
2.3 Varaustilaa rajoittavat tekijät	6
3. KONDENSAATIOKASVU JA SEN YHDISTÄMINEN VARAAMISEEN	9
4. KASVATUS–VARAUSLAITTEISTO	13
5. KOKEELLINEN JÄRJESTELY.....	15
6. MITTAUSTULOKSET	21
7. YHTEENVETO	27
LÄHTEET.....	28

LYHENTEET JA MERKINNÄT

AIM	Aerosol Instrument Manager -ohjelmisto
CPC	Kondensaatiohiukkaslaskuri
DEHS	Dietyyliheksyylibakaatti, sama kuin DOS
DMA	Differentiaalinen liikkuvuusanalysointilaite
DMPS	Differentiaalinen liikkuvuuskokoluokittelija
DOS	Dioktyyliheksyylibakaatti, sama kuin DEHS
FCAE	Faradayn kuppi aerosolielektrometri
KV	Kasvatettu ja varattu hiukkanen
KVK	Kasvatettu, varattu ja kuivattu hiukkanen
SCAR	Single charged aerosol reference
SEMS	Scanning electrical mobility spectrometer
SMPS	Skannaava liikkuvuuskokoluokittelija
V	Varattu hiukkanen
C_c	Cunninghamin liukukorjauskerroin
\bar{c}_i	ionien neliöllinen keskinopeus
d	hiukkasen halkaisija
E	sähkökenttä
E	sähkökentän suuruus
e	alkeisvaraus
E_L	hiukkasen pintasähkökentän raja spontaanille varauksen emissiolle
F_d	väliaineen liikettä vastustava voima
F_d	väliaineen liikettä vastustavan voiman suuruus
F_e	Lorentzin voima
F_e	Lorentzin voiman suuruus
$GSTD$	Geometrisen keskihajonta
k	Boltzmannin vakio
Kn	Knudsenin luku
L	DMA:n analyysiosan pituus
M	moolimassa
$\max n_e$	varauksen emittoinnista johtuva varausluvun yläraja
$\max n_r$	Rayleigh-rajasta johtuva varausluvun yläraja
n	varausluku
\bar{n}_d	keskimääräinen varausluku diffuusiovarautumisessa
\bar{n}_f	keskimääräinen varausluku kenttävarautumisessa
n_s	saturaatiovarausluku
N_i	ionikonsentraatio
p	osapaine kaasufaasissa
p_s	saturaatiohöyrynpaine
Q_{sh}	suojailmavirtaus
Q_a	aerosolinäytteen tilavuusvirtaus
R	kaasuvakio
R_1	sylinterimallisen DMA:n sisänsylinterin ulkosäde
R_2	sylinterimallisen DMA:n ulkosylinterin sisäsäde
Re_p	hiukkasen Reynoldsin luku
S_R	saturaatiosuhde
T	lämpötila
t	viipymäaika
V	potentiaaliero
v	kaasun ja hiukkasen välisen suhteellisen nopeuden suuruus
v_T	terminaalinopeus

v_t	terminaalinopeuden suuruus
Z	sähköinen liikkuvuus
Z_i	ionin sähköinen liikkuvuus
Z^*	DMA:n luokitteleman sähköisen liikkuvuuden keskikohta
α	kokeellinen vakio
β	kokeellinen vakio
γ	kokeellinen vakio
ΔZ	DMA:n luokitteleman sähköisen liikkuvuuden väli
ϵ_0	tyhjiön permittiivisyys
ϵ_r	suhteellinen permittiivisyys
η	dynaaminen viskositeetti
λ	kaasumolekyylin keskimääräinen vapaa matka
ρ_g	kaasun tiheys
ρ_l	nesteen tiheys
σ	pintajännitys

1. JOHDANTO

Aerosoli koostuu hiukkasista ja niitä kantavasta kaasusta, ja aerosoleja on sekä luonnollisia että ihmisen tuottamia. Esimerkkejä luonnollisista aerosoleista ovat tulivuorten purkaukset, maastopalot ja siitepöly. Ihmislähtöisistä aerosoleista esimerkeiksi käyvät teollisuuden ja liikenteen päästöt. Aerosoli-ilmiöt liittyvät hiukkasten ja kantajakaasun vuorovaikutukseen ja ympäristövaikutuksia tutkittaessa huomio kiinnitetään yleensä hiukassiin. Hiukkasten kirjo on laaja, sillä niiden koko voi vaihdella välillä $\sim 1 \text{ nm} - 100 \text{ }\mu\text{m}$ ja ne voivat koostua useista eri aineista. Lisäksi hiukkasia on monen muotoisia pyöreästä tankomaiseen ja symmetrisestä epäsymmetriseen. Tilanteesta riippuen oleellinen pitoisuus voidaan määritellä hiukkasten massan, tilavuuden, pinta-alan, pituusmitan tai lukumäärän mukaan. (Hinds 1999)

Ilmakehän pienhiukkaset vaikuttavat muun muassa maapallon säteilytasapainoon ja pilvenmuodostukseen, ja ne ovat yksi ilmastomalleihin eniten epävarmuutta aiheuttavista tekijöistä (IPCC 2013). Lisäksi hiukkasilla on merkittäviä terveysvaikutuksia, mistä äärimmäisenä esimerkkinä pienhiukkasten arvioidaan aiheuttavan vuosittain miljoonia enenaikaisia kuolemia (Brook et al. 2010; Lelieveld et al. 2015). Näistä syistä on tärkeää tutkia erilaisia hiukkaspäästöjen lähteitä ja pienentää haitallisia päästöjä.

Monessa aerosolimittalaitteessa hyödynnetään hiukkasten sähköisiä ominaisuuksia. Esimerkiksi hiukkasten lukumääräpitoisuus voidaan määrittää elektrometrillä mitatusta virrasta, jos hiukkasten sähkövaraus tunnetaan (Dhaniyala et al. 2011). Toisaalta tunnetun varauksen hiukkasia voidaan luokitella koon mukaan sähköisen liikkuvuuden perusteella (Flagan 2011). Lisäksi yksittäistä varattua hiukkasta on mahdollista leijuttaa sähkökentässä, jolloin sitä voidaan tutkia yhtenä hiukkasena (Davis 2011). Viimeisestä tunnetuin esimerkki lienee Millikanin (1911) koe, jossa alkeisvarauksen suuruus määritettiin ensimmäistä kertaa. Yhteistä kaikille sähköisille menetelmille on, että hiukkasille on tuotettava sähkövaraus aerosolivaraajalla.

Heikkilä (2018) esitteli diplomityössään hiukkasten sähköiseen leijutukseen perustuvan alkuaineanalyysimenetelmän sekä laitteiston tarpeisiin suunnitellun suuren varauksen tuottavan koronavaraajan. Analyysimenetelmä toimi kyseisen varaajan kanssa halkaisijaltaan yli 800 nm hiukkasilla, mutta ei pienemmillä. Lisäksi analysointi oli suhteellisen hidasta noin 1 hiukkasen minuuttitahdilla. Molempiin rajoitteisiin ehdotettiin ratkaisuksi

hiukkasen varaustilan suurentamista kondensaatiokasvuun perustuvan varauslaitteiston avulla.

Tässä kandidaatintyössä esitellään aerosolihiukkasten kasvatus–varauslaitteisto, jossa hiukkasten saamaa varauslukua ja sähköistä liikkuvuutta suurennetaan kasvattamalla varattavat hiukkaset isommiksi veden kondensaation avulla. Hiukkasten kondensaatiokasvatuksella tehostettua varautumista on tutkittu aiemminkin usealla taholla (Suh et al. 2005; Kalliokoski 2015; Kreisberg et al. 2018), mutta useimmat tutkimukset keskittyvät pienten, alle 100 nm halkaisijan, hiukkasten varaamiseen. Tämän työn varauslaitteiston ensisijainen käyttökohde on hiukkasten sähköinen leijutus, ja sen kannalta oleellinen hiukkaskokoväli 200 nm – 1 µm. Tavoitteena on tuottaa kyseisen kokovälin hiukkasille sähköiset liikkuvuudet, jotka ovat vähintään samat kuin Heikkilän (2018) käyttämällä varaajalla 2 – 5 µm:n kokoisille hiukkasille saadut. Käytettävää laitteistoa kokeillaan ensimmäistä kertaa tarkasteltavalla hiukkaskokovälillä, joten tässä vaiheessa oleellista on vain riittävän suuren varaustilan saavuttaminen eikä esimerkiksi häviöt tai varattujen hiukkasten osuus kaikista hiukkasista.

Seuraavissa kahdessa luvussa esitellään varautumisen ja kondensaatiokasvun sekä niiden yhdistämisen teoreettinen tausta. Teorialla ja yksinkertaisella mallilla perustellaan suuremman varauksen ja suuremman sähköisen liikkuvuuden tuottaminen kondensaatiokasvun avulla. Neljännessä luvussa kuvataan käytetty kasvatus–varauslaitteisto. Viidennessä luvussa käydään läpi kokeellinen järjestely, jolla laitteiston tuottamat sähköinen liikkuvuus ja varausluku määritettiin. Lisäksi luvussa esitellään käytetyt mittalaitteet. Tämän jälkeen kuudennessa luvussa esitellään saadut tulokset ja niitä verrataan Heikkilän (2018) käyttämään varaajaan.

2. AEROSOLIHUUKKASEN SÄHKÖISET OMINAISUUDET JA VARAAMINEN

Tässä luvussa käsitellään työn teoreettinen tausta sähköisten ominaisuuksien ja hiukkasten varaamisen osalta. Ensimmäisessä alaluvussa esitellään sähköisen liikkuvuuden käsite, toisessa hiukkasten varautumismekanismit ja kolmannessa varausta rajoittavia tekijöitä.

Oleellisin viesti luvussa on, että suuremmat hiukkaset saavat suuremman varauksen ja sähköisen liikkuvuuden. Varaustilan rajoitukset ovat myös oleellisia, koska työn laitteistolla pyritään saamaan aikaan suuri varaus.

2.1 Sähköinen liikkuvuus

Hiukkasen sähköinen liikkuvuus Z määritellään sen terminaalinopeuden v_T ja siihen vaikuttavan sähkökentän E suuruuksien suhteena (Hinds 1999)

$$Z = \frac{v_T}{E}. \quad (2.1)$$

Sähköinen liikkuvuus kuvaa hiukkasen liikettä sähkökentässä: mitä suurempi hiukkasen sähköinen liikkuvuus on, sitä suuremman nopeuden se saavuttaa sähkökentässä. Toisen havainnollinen tapa ymmärtää sähköinen liikkuvuus on mitta hiukkasen sähköisestä hallittavuudesta.

Terminaalinopeus saavutetaan, kun hiukkaseen vaikuttavien voimien summa on nolla. Hiukkaseen vaikuttaa sähkökentässä Lorentzin voima F_e (Lorentz 1895) ja väliaineen aiheuttama liikettä vastustava voima F_d . F_e on levosta lähtevälle hiukkaselle ilman ulkoista magneettikenttää liikkeen suuntainen, joten F_e ja F_d ovat vastakkaissuuntaiset ja terminaalinopeudella yhtä suuret. Painovoiman vaikutus on näihin verrattuna pieni useimmille aerosolihiukkasille (Hinds 1999), joten se jätetään huomiotta. Ilman ulkoista magneettikenttää Lorentzin voiman suuruus on

$$F_e = neE, \quad (2.2)$$

missä n on kappaleen varausluku eli sen alkeisvarausten e määrä. Aerosolihiukkasen liikettä vastustavan voiman suuruus noudattaa Stokesin lakia (Stokes 1851)

$$F_d = 3\pi\eta vd, \quad (2.3)$$

missä η on kaasun dynaaminen viskositeetti, v kaasun ja hiukkasen välisen nopeuden suuruus ja d hiukkasen halkaisija. Stokesin laki pätee, kun hiukkasen ohittava kaasuvirtaus on laminaarinen. Laminaarisuuden mittana on dimensioton hiukkasen Reynoldsin luku

$$Re_p = \frac{\rho_g v d}{\eta}, \quad (2.4)$$

missä ρ_g on kaasun tiheys. Virtaus on laminaarinen, kun $Re_p < 1$, mitä kutsutaan myös Stokesin alueeksi (Hinds 1999).

Stokesin laissa oletetaan lisäksi kaasu jatkumoksi. Riittävän pienellä hiukkaskoolla hiukkasen pääsee kuitenkin ikään kuin liukumaan kaasumolekyylien välissä, mikä pienentää vastusvoimaa. Cunningham (1910) esitti vastusvoimalle liukukorjauskerrointa C_c , jolloin yhtälö (2.3) tulee muotoon

$$F_d = \frac{3\pi\eta v d}{C_c}. \quad (2.5)$$

Liukukorjauskerrointa on tutkittu paljon erikokoisilla eri aineiden hiukkasilla (mm. Millikan 1923; Allen & Raabe 1982; Rader 1990; Moshfegh et al. 2010). Useimmiten sille esitetään yhtälöä muodossa

$$C_c = 1 + Kn \left(\alpha + \beta \exp \left(-\frac{\gamma}{Kn} \right) \right), \quad (2.6)$$

missä $Kn = 2\lambda/d$ on Knudsenin luku, λ kaasumolekyylin keskimääräinen vapaa matka ja α, β ja γ ovat kokeellisia vakioita. Esimerkiksi Allen ja Raabe (1982) esittävät öljyhiukkasille Millikanin (1923) työn pohjalta arvoja $\alpha = 1,155$, $\beta = 0,471$ ja $\gamma = 0,596$, kun ilmalle keskimääräinen vapaa matka on $\lambda = 67,3$ nm (23 °C:n lämpötilassa ja 101 325 Pa:n paineessa).

Yhtälöiden (2.2) ja (2.5) mukaan hiukkasen terminaalinopeudeksi sähkökentässä Stokesin alueella saadaan

$$v_T = \frac{neEC_c}{3\pi\eta d} \quad (2.7)$$

ja edelleen yhtälön (2.1) mukaan sähköiseksi liikkuvuudeksi

$$Z = \frac{neC_c}{3\pi\eta d}. \quad (2.8)$$

Huomataan, että sähköinen liikkuvuus on suoraan verrannollinen hiukkasen varauslukuun n ja jatkumoalueella kääntäen verrannollinen halkaisijaan d . Alle mikrometrin hiukkasilla kokoriippuvuus ei ole niin yksinkertainen Cunninghamin liukukorjauskertoimen

vuoksi. Lisäksi on hyvä huomata, että sähköinen liikkuvuus on määritelty Stokesin alueen terminaalinopeuden kautta, joten terminaalinopeutta ei saa suoraan yhtälöstä (2.1), kun $Re_p > 1$. Jälkimmäisestä huomiosta huolimatta sähköinen liikkuvuus kuvaa hyvin kentän kykyä ohjata hiukkasta ja suurempi liikkuvuus tarkoittaa suurempaa terminaalinopeutta. (Hinds 1999)

2.2 Sähköinen varautuminen

Aerosolihiukkaset voivat saada sähkövarauksen eri tavoilla jo syntyessään, tai varautuminen voi tapahtua myöhemmin hiukkasena. Hiukkasen varaustila muuttuu, kun se emittoi varauksen tai siihen törmää ja takertuu ioni. Bipolaarisessa varautumisessa on mukana sekä positiivisia että negatiivisia ioneja, unipolaarisessa vain toisen merkkisiä. Bipolaarisessa varautumisessa hiukkaseen voi siis takertua varaukseltaan saman merkinen ioni, jolloin varausluku kasvaa, tai vastakkaismerkinen ioni, jolloin varausluku pienenee. Unipolaarisessa varautumisessa varauslukua pienentäviä ioneja ei ole, joten hiukkasen on mahdollista saada lopulta suurempi varausluku. (Hinds 1999; Flagan 2011) Tässä työssä tavoitellaan mahdollisimman suurta varauslukua, joten tarkastelu keskittyy unipolaariseen varautumiseen. Tällöin varausluvun etumerkillä ei ole teorian kannalta merkitystä, joten sitä pidetään jatkossa aina positiivisena.

Aerosolihiukkasten varautuminen törmäävien ionien vaikutuksesta perustuu kahteen mekanismiin: diffuusiovarautumiseen ja kenttävarautumiseen. Diffuusiovarautuminen sisältää Brownin liikkeen sekä varautuneen hiukkasen ja ionin välisen sähkökentän vaikutuksen. Siten diffuusiovarautuminen vaikuttaa varautumiseen aina. Kenttävarautuminen tapahtuu ulkoisen sähkökentän vaikutuksesta eikä täten vaikuta varautumiseen ilman ulkoista sähkökenttää. (Flagan 2011)

Diffuusiovarautumisessa neutraalin hiukkasen saamaa keskimääräistä varauslukua \bar{n}_d voidaan arvioida Whiten (1951) johtamalla yhtälöllä

$$\bar{n}_d = \frac{2\pi\epsilon_0 dkT}{e^2} \ln \left(1 + \frac{d\bar{c}_i e^2 N_i t}{8\epsilon_0 kT} \right). \quad (2.9)$$

Yhtälössä ϵ_0 on tyhjiön permittiivisyys, k Boltzmannin vakio, T lämpötila, \bar{c}_i ionien neliöllinen keskinopeus, N_i ionikonsentraatio ja t hiukkasen ionipilvessä viettämä aika. Yhtälöstä havaitaan, että suurempi hiukkanen saa suuremman varauksen. Lisäksi varautumiseen vaikuttaa oleellisesti varautumisaika ja ionikonsentraatio eli $N_i t$ -tulo.

Ulkoisessa sähkökentässä aerosolihiukkanen muuttaa kentän muotoa läheisyydessään. Tämän häiriön voimakkuus riippuu hiukkasen suhteellisesta permittiivisyydestä ϵ_r ja varauksesta. Kentässä liikkuvat ionit muuttavat vastaavasti suuntaansa hiukkasen lähellä.

Kun hiukkanen on neutraali tai sen varaus on vielä pieni, häiriintynyt kenttä ohjaa ioneja hiukkaseen. Kun hiukkasen varaus kasvaa riittävän suureksi, se hylkii ioneja niin voimakkaasti, että ne kaikki kiertävät sen. Tällöin hiukkanen on saavuttanut saturaatiovarausluvun

$$n_s = \frac{3\epsilon_r}{\epsilon_r + 2} \frac{\pi\epsilon_0 E d^2}{e}. \quad (2.10)$$

Ennen saturoitumista kenttävarautumisella saavutettu keskivaraus noudattaa yhtälöä

$$\bar{n}_f = n_s \frac{\pi e Z_i N_i t}{4\pi\epsilon_0 + \pi e Z_i N_i t}, \quad (2.11)$$

missä Z_i on ionien sähköinen liikkuvuus. Usein saturaatiovaraus saavutetaan niin nopeasti, että se yksin on riittävän hyvä arvio kenttävarautumisella saavutettavasta varausluvusta. (Flagan 2011) Yhtälön (2.10) mukaan kenttävarautumisessa saavutettava varausluku riippuu hiukkasen halkaisijan neliöstä, joten mekanismina sen merkitys korostuu huomattavasti isoilla hiukkasilla.

Edellä esitellyissä yhtälöissä (2.9), (2.10) ja (2.11) oletetaan, että hiukkaset ovat pyöreitä, niiden väliset etäisyydet ovat suuria suhteessa niiden kokoon ja että ionikonsentraatio ja ulkoinen sähkökenttä ovat samanlaiset kunkin hiukkasen ympäristössä. Lisäksi varautumismekanismien oletetaan vaikuttavan erikseen. Koska diffuusiovarautuminen hallitsee selvästi noin alle 1 μm hiukkasilla ja kenttävarautuminen suuremmilla, voidaan ne yleensä käsitellä erikseen: hiukkasen saama kokonaisvaraus arvioidaan yhtälöiden (2.9) ja (2.11) tai (2.9) ja (2.10) summana (Flagan & Seinfeld, 1988).

2.3 Varaustilaa rajoittavat tekijät

Hiukkanen ei voi ottaa vastaan rajattomasti varausta. Mikäli varaus kasvaa liian suureksi, hiukkanen emittoi spontaanisti elektronin tai positiivisen ionin oman suuren pintasähkökenttensä vuoksi. Näin saadaan raja varausluvulle

$$\max n_e = \frac{\pi\epsilon_0 d^2 E_L}{e}, \quad (2.12)$$

missä E_L on hiukkasen pinnan sähkökentän raja spontaanille elektroni- tai ioniemissiolle. Elektroniemissiolle raja on $E_L = 9,0 \cdot 10^8 \text{ V/m}$ ja positiiviselle ionille rajaa voidaan arvioida arvolla $E_L \approx 2,1 \cdot 10^{10} \text{ V/m}$. (Hinds 1999)

Nestemäisellä hiukkasella varausta rajoittaa myös pintajännityksen suuruus. Varattu pisara pysyy koossa, kun pintajännitys riittää kumoamaan varauksen aiheuttaman sisäisen repulsion. Pisara hajoaa useiksi pienemmiksi pisaroiksi, jos se tulee kuivuessaan tai

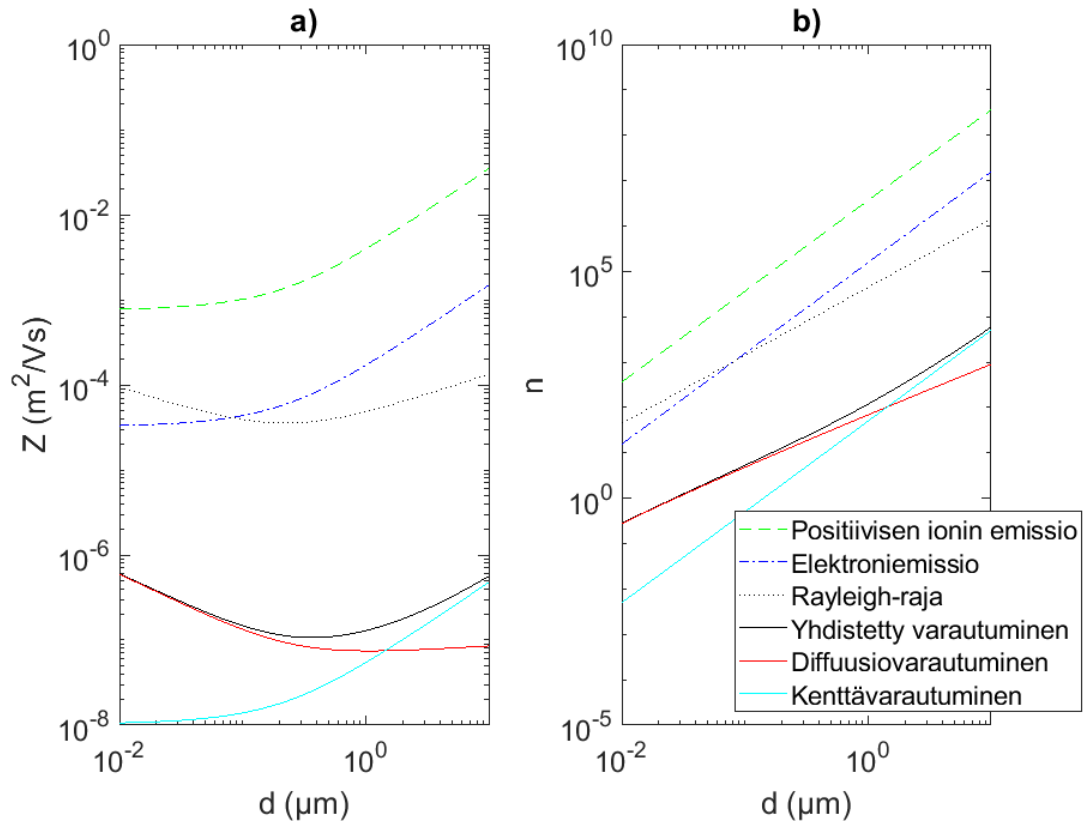
varautuessaan tilanteeseen, jossa pintajännitys ei enää riitä. Tätä pisaran hajoamista kutsutaan coulombiseksi fissioksi ja mekanismin mukaista teoreettista maksimivarausta kutsutaan Rayleigh-rajaksi. Se saadaan yhtälöllä

$$\max n_r = \sqrt{\frac{8\pi^2 \epsilon_0 \sigma d^3}{e^2}}, \quad (2.13)$$

missä σ on nesteen pintajännitys. (Rayleigh 1882; Hinds 1999)

Käytännössä edellä mainittuja varausluvun rajoja ei saavuteta perinteisillä aerosolivaraajilla ja esitellyillä varautumismekanismeilla, vaan suurin saatava varaus riippuu $N_i t$ -tulon ja sähkökentän rajoitteista. Mitä pidempään aerosoli viipyy varaajassa, sitä suuremmat ovat häviöt, joten viipymäaikaa ei kannata kasvattaa rajatta. Toisaalta kantaja-kaasun läpilyöntikestävyys asettaa rajan sähkökentän suuruudelle, eikä ionikonsentraatiotakaan pysty kasvattamaan rajattomasti.

Kuva 1 toimii luvun 2 yhteenvetona. Siinä on esitetty nestemäisen vesihiukkasen varautuminen ja varautumisen rajat, kun $N_i t = 10^{14} \text{ s/m}^3$ ja $E = 10^5 \text{ V/m}$. Kuvassa 1 a) on hiukkasen saama keskimääräinen sähköinen liikkuvuus ja kuvassa 1 b) keskimääräinen varausluku.



Kuva 1. Vesihiukkasen saamat keskimääräiset a) sähköinen liikkuvuus ja b) varausluku diffuusio-, kenttä- ja yhdistetyllä varautumisella, sekä varausta rajoittavat tekijät. Kuvassa $N_i t = 10^{14} \text{ s/m}^3$ ja $E = 10^5 \text{ V/m}$.

Kuvassa 1 a) on silmiinpistävää sähköisen liikkuvuuden minimi noin 300 nm hiukkaskoon kohdalla. Näin ollen yli 300 nm hiukkasen saama sähköinen liikkuvuus on sitä pienempi, mitä pienempi hiukkanen on. Toisin sanoen tätä isompien hiukkasten ohjaaminen sähkökentällä vaikeutuu hiukkaskoon pienetessä. Toisaalta kuvan 1 a) perusteella hiukkasen varaajassa saamaa sähköistä liikkuvuutta voi suurentaa, jos hiukkasen kasvattaa isommaksi ennen varaamista.

Kuvien 1 a) ja b) mukaan noin yli 100 nm vesihiukkasille Rayleigh-raja tulee vastaan ennen elektroniemission rajaa. Siten juuri Rayleigh-raja on teoreettisesti nestemäisen vesihiukkasen varausta rajoittava tekijä yli 100 nm koossa. Lisäksi kuvasta b) havaitaan, että iso pisara voi varautua ja sitten kuivua huomattavasti pienemmäksi ilman, että Rayleigh-raja ylittyy. Esimerkiksi 10 μm hiukkasen saama varausluku jää vielä Rayleigh-ajan alle, vaikka se pienenisi 300 nm kokoon. Tällöin saatu sähköinen liikkuvuus olisi vielä suurempi. On syytä huomioida, että kuvien varautumisen käyrät riippuvat varautumisen olosuhteista, siis $N_i t$ -tulosta ja sähkökentästä.

3. KONDENSAATIOKASVU JA SEN YHDISTÄMINEN VARAAMISEEN

Edellä on todettu, että hiukkanen tottelee sähkökenttää paremmin, kun sillä on suurempi sähköinen liikkuvuus. Lisäksi huomattiin, että hiukkanen saisi varaajassa suuremman varausluvun ja sähköisen liikkuvuuden, jos sen halkaisija olisi suurempi. Tässä luvussa tarkastellaan kondensaatiota eli tiivistymistä hiukkasen kasvumekanismina. Lisäksi osoitetaan yksinkertaisen mallin avulla, että hiukkanen saa suuremman varauksen ja sähköisen liikkuvuuden kondensaatiokasvun avulla.

Kondensoitumisessa ja haihtumisessa on kyse faasitasapainosta nestepinnalla. Molekyyliä tulee pinnalle ja poistuu pinnalta jatkuvasti ja olosuhteet määrittävät sen, kumpaa tapahtuu enemmän, eli kumpaan suuntaan molekyylien nettovirtaus on. Mikäli höyryn osapaine kaasufaasissa ja nesteen höyrynpaine ovat tasapainossa, ei kondensaatiota tai haihtumista tapahdu. Suurella osapaineella kaasua kondensoituu nesteeksi ja pienellä nestettä haihtuu.

Tasaisen nestepinnan höyrynpaine eli saturaatiohöyrynpaine p_s on kasvava lämpötilan T funktio. Esimerkiksi veden saturaatiohöyrynpainetta arvioidaan empiirisellä yhtälöllä (Hinds 1999)

$$p_s(T) = \exp\left(16,7 - \frac{4060 \text{ K}}{T - 37 \text{ K}}\right) \text{ kPa.} \quad (3.1)$$

Kondensaation ja haihtumisen ehtoa kuvataan dimensiottomalla saturaatiosuhteella

$$S_R = \frac{p}{p_s}, \quad (3.2)$$

missä p on höyryn osapaine kaasufaasissa. Tasaiselle nestepinnalle tiivistyy lisää ainetta kun $S_R > 1$ ja höyryä sanotaan yli- tai supersaturoituneeksi. Vastaavasti nestettä haihtuu kun $S_R < 1$ ja höyryä sanotaan alisaturoituneeksi. Kun $S_R = 1$, haihtuminen ja tiivistyminen ovat tasapainossa ja höyry on saturoitunut.

Kaarevalla pinnalla nestefaasin molekyylit joutuvat tasopintaan verrattuna kauemmas toisistaan, jolloin niiden väliset vetovoimat ovat heikompia, mikä vahvistaa haihtumista. Tätä kutsutaan Kelvinin ilmiöksi. Massatasapainon vaatima höyryn osapaine on siten kaarevalla pinnalla suurempi kuin p_s , ja vaadittu saturaatiosuhde saadaan Kelvinin yhtälöstä

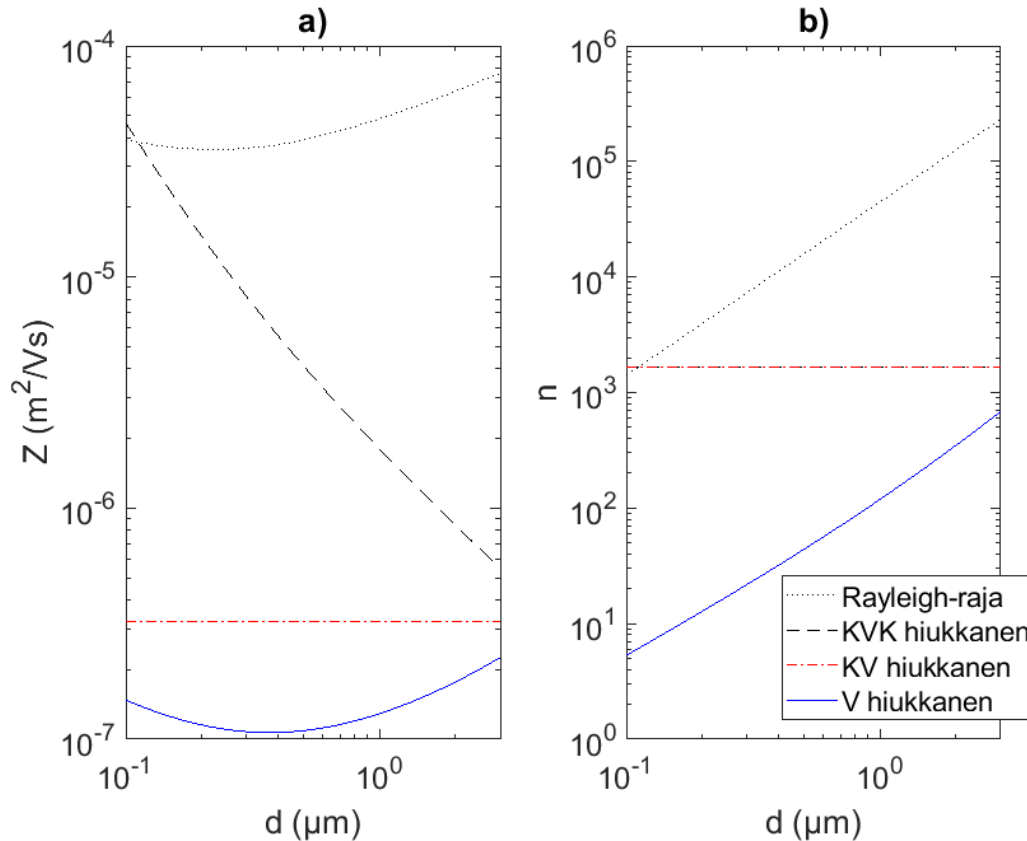
$$S_R = \exp\left(\frac{4\sigma M}{\rho_l RT d}\right), \quad (3.3)$$

missä M on kyseisen aineen moolimassa, ρ_l nesteen tiheys ja R kaasuvakio. Yhtälö pätee puhtaille nesteille, joten mikäli hiukkasen ydin on liukenevaa ainetta, niin massatasapainoa vastaava saturaatiosuhde muuttuu. (Hinds 1999)

Yhtälöstä (3.3) näkee suoraan, että pienemmät hiukkaset vaativat tasapainoon suuremman saturaatiosuhteen. Toisaalta yhtälön oikea puoli on aina enemmän kuin 1, joten kondensaatiokasvuun (liukenemattomalla hiukkasella) tarvitaan aina supersaturaatio, ja pienemmät hiukkaset vaativat suuremman supersaturaation. Vastaavasti neste haihtuu pois pienemmän hiukkasen pinnalta helpommin. Lisäksi on hyvä huomioda, että Kelvinin ilmiön merkitystä voi pitää huoneenlämmössä hyvin vähäisenä yli 100 nm vesihiukkasille, eli niille tasapainovaatimus on $S_R \approx 1$ (Hinds 1999).

Kun saturaatiosuhde on riittävän suuri, hiukkaset alkavat kasvaa ja samalla höyryn osapaine kaasufaasissa pienenee, kunnes saavutetaan tasapaino. Riittävän pienellä hiukkaskokoolla ja -konsentraatiolla kasvunopeus on suuri suhteessa veden osapaineen pienemiseen ja hiukkaset kasvavat paljon alkuperäistä suuremmiksi. Tällöin alkuperäisen hiukkasen tilavuus on vain pieni osa lopullisen hiukkasen tilavuudesta, joten samoissa olosuhteissa saman ajan kasvaneet hiukkaset saavuttavat lopulta karkeasti ottaen saman koon. (Hinds 1999) Tarkempi kasvudynamiikka ja lopullisen koon selvittäminen vaativat kasvuun liittyvän differentiaaliyhtälösystemin tarkastelua, mikä rajataan tämän opinnäytetyön ulkopuolelle.

Kuvassa 2 a) on hiukkasen keskimääräinen sähköinen liikkuvuus, kun se on varattu (V), ensin kasvatettu ja sitten varattu (KV) sekä ensin kasvatettu, sitten varattu ja lopuksi kuivattu (KVK). Varaaja on kuten kuvassa 1 ($N_i t = 10^{14} \text{ s/m}^3$, $E = 10^5 \text{ V/m}$) ja hiukkaset on kasvatettu 5 μm :n kokoon. Mallin yksinkertaistamiseksi sekä alkuperäinen hiukkanen että kasvatusaine ovat vettä. Kuvassa 2 b) on vastaava keskimääräinen varausluku. Kuviiin on lisäksi piirretty veden Rayleigh-raja. Kasvatettujen hiukkasten varausluvut ovat samat kuivaamisesta riippumatta, joten KVK ja KV -käyrät menevät päällekkäin kuvassa 2 b).



Kuva 2. Varatun (V), kasvatetun ja varatun (KV) sekä kasvatetun, varatun ja kuivatun (KVK) vesihiukkasen keskimääräiset a) sähköinen liikkuvuus ja b) varausluku. Varaajalle $N_i t = 10^{14} \text{ s/m}^3$ ja $E = 10^5 \text{ V/m}$, kasvatusaineena vesi ja kasvukoko $5 \mu\text{m}$. Mukana on lisäksi veden Rayleigh-raja.

Kuvasta 2 a) huomataan, että alle $1 \mu\text{m}$:n hiukkasten saama sähköinen liikkuvuus voidaan moninkertaistaa kasvattamalla ne suuremmiksi ennen varaamista. Varaamisen jälkeen kuivaamalla sähköinen liikkuvuus saadaan vielä kertaluokkaa suuremmaksi. Toisaalta kuvan 2 b) mukaan varausluku on ensin kasvattamalla 1–2 kertaluokkaa suurempi kuin vain varaamalla. Täten hiukkasen kasvattaminen ennen varaamista on tehokas keino nostaa sen sähköistä liikkuvuutta ja varauslukua, ja pienentämällä takaisin alkuperäiseen kokoon sähköinen liikkuvuus kasvaa vielä huomattavasti lisää.

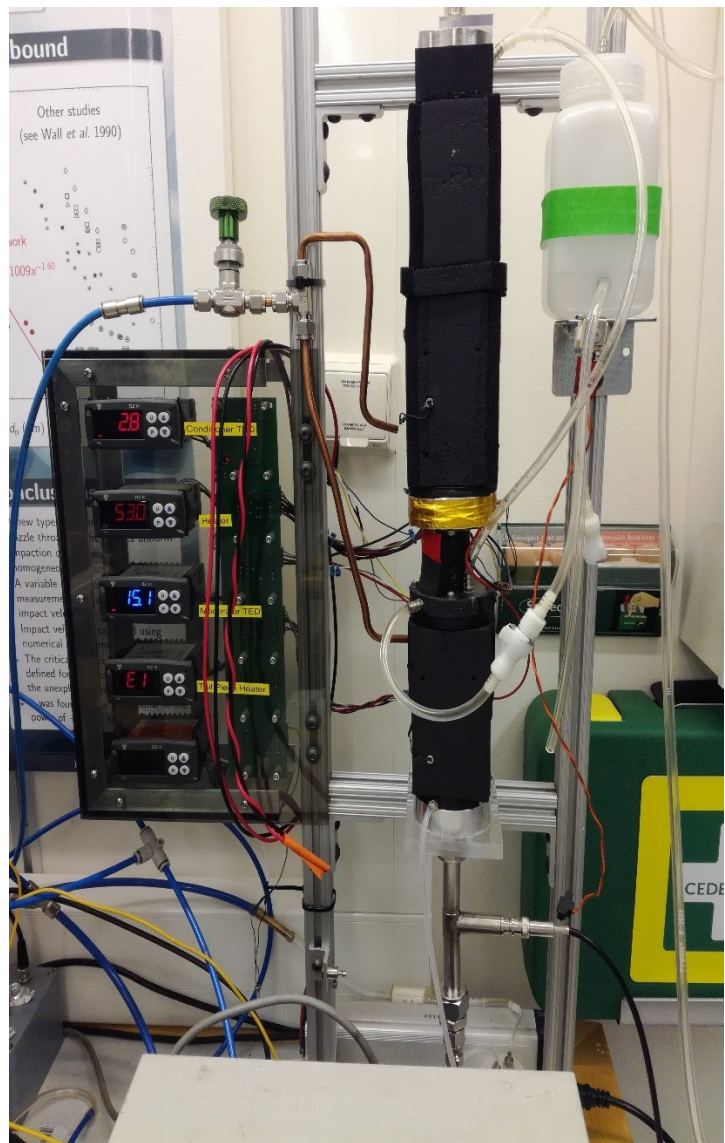
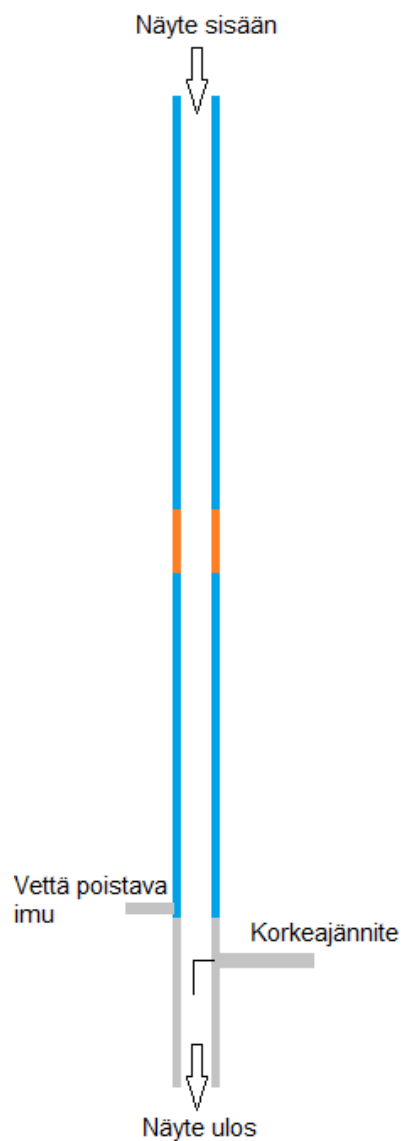
Rayleigh-raja ylittyy kuvassa 2 vain pienimmillä kasvatettavilla ja kuivattavilla hiukkasilla. On kuitenkin huomioitava, että Rayleigh-raja pysyy samalle aineelle aina samana, mutta muut käyrät liikkuvat varaajan ja kasvatuksen mukaan.

Aerosolimitalaitteissa kondensaatiokasvua hyödynnetään eniten hiukkasten lukumääräpitoisuutta mittaavissa kondensatiohiukkaslaskureissa (condensation particle counter, CPC). Niissä kasvun vaatima supersaturaatio on tuotettu eri malleissa muutamalla eri tavalla. Ensimmäisenä CPC:nä pidetyssä Aitkenin (1888) laitteessa supersaturaatio

saatiin aikaan laskemalla saturoidun höyryn lämpötilaa nopeasti adiabaattisella laajentamisella. Adiabaattinen laajentaminen ei sovi aidosti jatkuvatoimiselle laitteelle, koska painetta pitää vuoroin nostaa, vuoroin laskea. Myöhemmin on hyödynnetty viileän ja kostean lämpimän ilman sekoittamista (Kousaka et al. 1982) sekä lämmitetyn ja saturoidun näytteen viemistä viilennettyyn lauhduttimeen (Bricard et al. 1976). Uusin yleisesti käytetty keino on viilennetyn ja saturoidun näytteen vieminen lämmitettyyn kosteaseinäiseen kasvun käynnistävään initiaattoriin (Hering & Stolzenburg 2005; Hering et al. 2014). Viimeksi mainittu keino on optimoitu vedelle, jota käytetään kasvatusaineena myös tässä opinnäytetyössä. Kasvatuslaitteisto ja sen toiminta kuvataan tarkemmin seuraavassa luvussa.

4. KASVATUS–VARAUSLAITTEISTO

Tässä luvussa esitellään työssä tutkittava kasvatusta–varauslaitteisto. Se koostuu kahdesta peräkkäisestä osasta: kasvattimesta ja koronavarauksesta. Kasvatinosa on Hering et al. (2014) kehittämä vesitoiminen ja laminaarivirtauksinen kondensaatiokasvatin. Samaa laitteistoa on aiemmin karakterisoitu diplomityössä Kalliokoski (2015) pienemmille hiukkasille. Laitteisto on kuvassa 3. Kuvassa oikealla on kaaviokuva ja vasemmalla valokuva. Kaaviokuvan siniset osat tarkoittavat jäähdytystä, punainen osa lämmitystä.



Kuva 3. Laitteiston kaavio- ja valokuvat. Vasemmalla punainen (valokuvassa kulmainen teippi) tarkoittaa lämmitettyä ja sininen viilennettyä putken osaa.

Kasvatin koostuu putkesta, jonka sisäpinta on koko matkalta huokoista vedellä kostutettua sukkaa. Putki on jaettu jäähdyttimillä ja lämmittimellä toiminnallisiin osiin. Ensimmäisenä näytevirtaus tulee saturaattoriin, jossa lämpötila normalisoidaan jäähdyttimellä ja virtaus saturoidaan vesihöyryllä. Seuraavana on lyhyt lämmitetty kasvun alullepaneva initiaattori. Initiaattorissa vesihöyryn konsentraatio on lämmityksen vuoksi putken reunalla suurempi kuin keskellä, joten diffuusio ajaa vesimolekyylejä keskelle. Koska lämmönsiirto ilmassa on hitaampaa kuin vesimolekyylien diffuusio, muodostuu virtaukseen supersaturaatio, joka on suurimmillaan keskellä putkea (Hering & Stolzenburg 2005). Initiaattorin jälkeen tulee jäähdytetty, kasvattimen ulostulon vesipitoisuutta hillitsevä, moderaattori. Moderaattorissa ylimääräinen vesihöyry tiivistyy putken reunoille ja näytteen lämpötila pidetään matalana ja kastepiste huoneenlämpöä alempana. Moderaattori tarjoaa myös kasvulle sen vaatiman viipymäajan, sillä kasvu tapahtuu enimmäkseen moderaattorin alueella (Hering et al. 2014). Moderaattorin lopussa on lisäksi pieni sivuimu, jonka tarkoituksena on poistaa tiivistynyt nestemäinen vesi putken seinämältä.

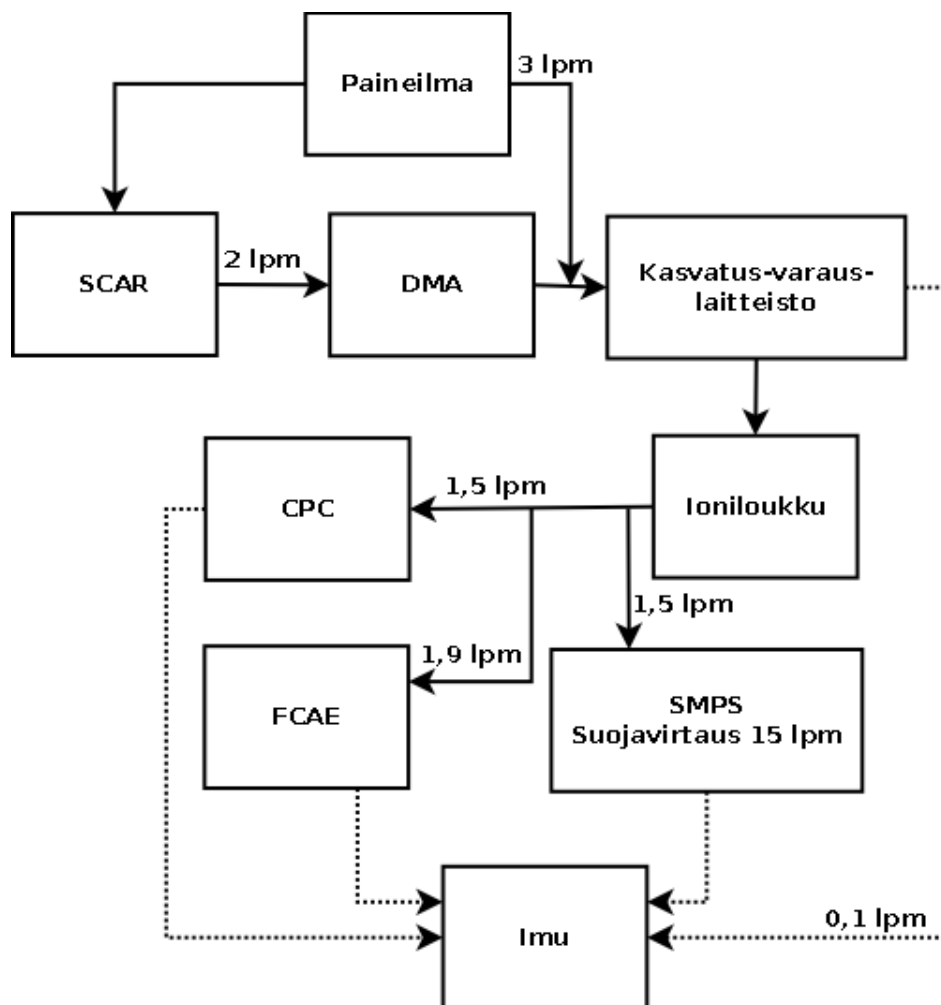
Vedelle saadaan tällä järjestelyllä suurempi supersaturaatio kuin kylmän ja lämpimän virtauksen sekoittamisella tai perinteisellä viilennetyllä kasvatinputkella, jos menetelmissä suurimman ja pienimmän lämpötilan erot ovat samat (Hering & Stolzenburg 2005). Laitteisto toimisi myös ilman moderaattoria pitkällä lämmitetyllä osalla, mutta tällöin poistuva näyte olisi paljon lämpimämpää ja sisältäisi paljon vesihöyryä, joka tiivistyisi jäljempänä tuleviin viileämpiin laitteiston osiin, muun muassa varaajaan, mittalaitteisiin ja letkuihin. Hiukkaset kasvavat moderaattorin kanssa lähes yhtä suuriksi kuin pelkällä pidemällä lämpimällä osalla (Hering et al. 2014). Lisäksi matala kastepiste mahdollistaa paremmin hiukkasen kuivumisen varaamisen jälkeen lämpötilan noustessa, jolloin sähköinen liikkuvuus kasvaa entisestään.

Välittömästi kasvattimen jälkeen on koronavaraja. Varaajan neula on keskellä virtauskanavaa ja virtauksen suuntainen, ja sen kärki osoittaa alavirtaan. Virtaus etenee laitteistossa suoraa putkea ylhäältä alas järjestyksessä saturaattori, initiaattori, moderaattori, varaaja. Kasvattimen toiminnallisten osien lämpötilat sekä varaajan jännite ja virta ovat säädettävissä. Laitteisto on mitoitettu tilavuusvirtaukselle 5 lpm, mutta käyttäjä voi valita myös sen mielensä mukaan. Virtausta muuttamalla voi muuttaa näytteen viipymäaikaa, eli siten voi säätää kasvu- ja varautumisaikaa sekä hiukcashäviöitä.

5. KOKEELLINEN JÄRJESTELY

Tässä luvussa kuvataan työn kokeellinen järjestely. Näytteen tuottaminen ja käytetyt mittalaitteet esitellään lyhyesti myös yleisellä tasolla. Laitteet esitellään näytteen etenemisjärjestyksessä tuotosta alkaen.

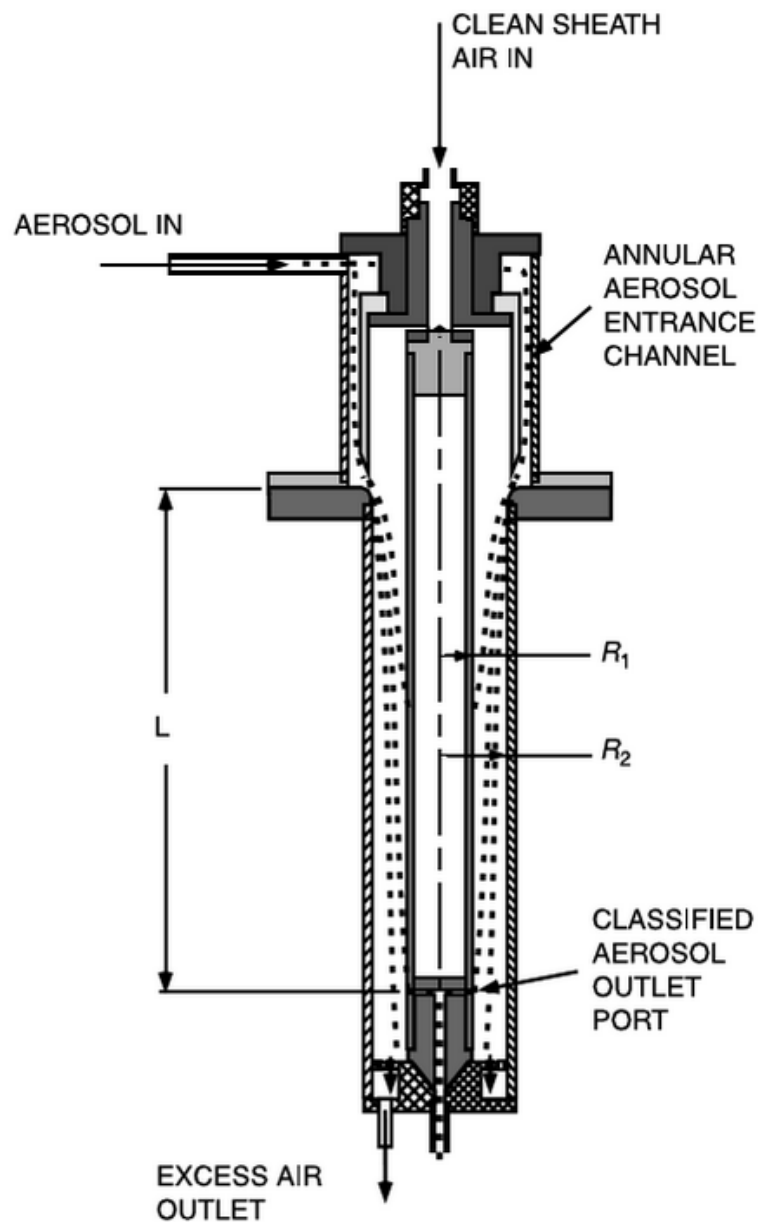
Työn kokeellisen osion tavoitteena oli selvittää kasvatus-varauslaitteiston tuottamat sähköinen liikkuvuus ja varausluku. Päällimmäinen tavoite oli selvittää ne nopeasti ja suuntaa antavasti ennemmin kuin mahdollisimman tarkasti. Tutkittavien hiukkasten koot olivat 200 nm – 1 µm. Laitteistolla varattiin hiukkasia tältä kokoväliltä ja tuotettu sähköisen liikkuvuuden jakauma määritettiin mittalaitteilla kullekin hiukkaskoolle erikseen. Jakaumien perusteella määritettiin kunkin hiukkaskoon saamat sähköinen liikkuvuus ja varausluku sekä niiden luottamusvälit. Kuvassa 4 on koejärjestelyn kaaviokuva.



Kuva 4. Kaaviokuva koejärjestelystä. Hämmöttämisen helpottamiseksi vähemmän oleelliset linjat on piirretty katkoviivoilla.

Näyteaerosoli tehtiin SCAR-laitteistolla (single charged aerosol reference) (Yli-Ojanperä et al. 2010). Se tuottaa hyvin määritellyn ja säädettävän kerran varattujen hiukkasten jakauman kalibrointitarkoituksiin. Tuotetut hiukkaset olivat dioktyylisebakaattia (DOS, nimenä myös dietyyliheksyylisebakaatti DEHS) ja niillä oli hopeaydin. DOS on öljymäinen ja huoneenlämmössä hyvin hitaasti haihtuva neste. Kantajakaasuna oli paineilma ja käytetty tilavuusvirtaus oli 2 lpm.

SCAR:n tuottama aerosoli virtasi differentiaalisessa liikkuvuusanalysointilaitteeseen (differential mobility analyzer, DMA). DMA on laite, joka luokittelee hiukkaset niiden sähköisen liikkuvuuden mukaan. Kuvassa 5 on sylinterimallisen DMA:n kaaviokuva.



Kuva 5. Sylinterimallisen DMA:n kaaviokuva. (Flagan 2011)

Näyteaerosoli tuodaan kahden samakeskisen sylinterin väliin ulomman sylinterin reunalta. Laitteessa käytetään myös näytteen tilavuusvirtaukseen nähden moninkertaista suojailmavirtausta. Sylinterien välillä on potentiaaliero, joka vaikuttaa varattujen hiukkasten liikkeeseen. Laitteen toisessa päässä ovat ulostulot suojailmavirralle ja luokitellulle näytteelle. Näytteen ulostulo on sisemmän sylinterin reunassa siten, että hiukkaset osuvat siihen vain tietyllä virtauksista ja sylinterien välisestä potentiaalierosta riippuvalla sähköisellä liikkuvuudella.

Jos laitteeseen tulevan aerosolinäytteen ja poistuvan luokitellun näytteen tilavuusvirtaukset ovat samat, täytyy myös tulevan suojailmavirtauksen olla yhtä suuri kuin ylimääräisen poistuvan virtauksen. Tällöin sylinterimallisen DMA:n luokittelman sähköisen liikkuvuuden keskikohta Z^* saadaan yhtälöllä

$$Z^* = \frac{Q_{sh} \ln \frac{R_2}{R_1}}{2\pi V L}, \quad (5.1)$$

missä Q_{sh} on suojailmavirtaus, V sylinterien välinen potentiaaliero, R_1 ja R_2 sylinterien säteet sekä L analyysiosan pituus kuten kuvassa 5. Jos lisäksi potentiaaliero on riittävän suuri (eli diffuusion merkitys on pieni), niin luokitellun näytteen hiukkasten sähköisen liikkuvuuden maksimin ja minimin erotus on

$$\Delta Z = 2Z^* \frac{Q_a}{Q_{sh}}, \quad (5.2)$$

missä Q_a on tulevan aerosolinäytteen tilavuusvirtaus. Ideaalisti DMA:n siirtofunktio, eli sähköisen liikkuvuuden luokitelluksi tulemisen todennäköisyysjakauma, on kolmiomainen. Kohdassa $Z = Z^*$ kaikki hiukkaset tulevat ulos luokitellussa näytevirtauksessa. Todennäköisyys päättyä luokiteltuun näytteeseen laskee Z^* :n molemmin puolin ja päättyy lopulta nollaan kun $Z < Z^* - \frac{1}{2}\Delta Z$ tai $Z > Z^* + \frac{1}{2}\Delta Z$. (Flagan 2011)

Yleensä DMA:ta käytettäessä hiukkasten varaus tunnetaan, jolloin sähköinen liikkuvuus vastaa suoraan jotain hiukkaskokoa. Tällöin DMA:lla voidaan poimia kokojakaumasta toivottu kapea kokoväli. Toisaalta jos hiukkasten koko tunnetaan, saadaan sähköisellä liikkuvuudella varausluku. Tässä työssä SCAR:n tuottaman kerran varattujen hiukkasten kokojakauman moodi sekä DMA:n luokittelman kokovälin keskikohta säädettiin samoiksi ja mittaukset toistettiin useilla erikokoisilla hiukkasilla. Näin saatiin aikaan lähes monodisperssi näyteaerosoli, eli aerosoli, jossa kaikki hiukkaset ovat lähes saman kokoisia. Käytetyn DMA:n mitat olivat $L = 1,7$ m, $R_1 = 7,2$ cm ja $R_2 = 8$ cm. Näytevirtaus oli 2 lpm ja suojavirtaus 15 lpm jokaisella hiukkaskoolla.

Lähes monodisperssi näyteaerosoli ohjattiin kasvatus–varauslaitteistoon. Laitteisto on mitoitettu virtaukselle 5 lpm ja SCAR:ia käytettiin virtauksella 2 lpm, joten linjaan tuotiin DMA:n ja kasvatus–varauslaitteiston välissä lisää paineilmaa virtauksella 3 lpm. Kasvatinosan saturaattorin lämpötila oli 2,5 °C, initiaattorin 54 °C ja moderaattorin 13 °C. Moderaattorin lopussa oleva vettä poistava imu oli 0,1 lpm. Varaajan neulaa pidettiin 3 kV:n jännitteessä.

Kasvatus–varauslaitteiston jälkeen oli ioniloukku, jonka tehtävänä oli poistaa ylimääräiset ionit näytteestä. Käytetty ioniloukku oli putki, jonka keskellä oli tankomainen elektrodi, jota pidettiin 9 V:n jännitteessä.

Ioniloukun jälkeen näyte haarautui kahtia. Toisessa haarassa oli CPC ja Faradayn kuppi aerosolielektrometri (Faraday cup aerosol electrometer, FCAE) hiukkastuoton vakauden seuranta varten. Toisessa haarassa oli varsinainen mittalaitteisto eli skannaava liikkuvuuskokoluokittelija (scanning mobility particle sizer, SMPS; tunnetaan myös alkuperäisellä nimellä scanning electrical mobility spectrometer, SEMS).

CPC on hiukkasten kondensaatiokasvuun ja optiseen havaitsemiseen perustuva laite, jolla mitataan hiukkasten lukumääräpitoisuutta. Hiukkaset kasvatetaan kondensaatiolla suuremmaksi ja havaitaan tämän jälkeen optisesti. Pitoisuus voidaan mitata tarkasti myös pienille hiukkasille, mallista riippuen muutaman nanometrin kokoon asti. Nykyaikaiset CPC:t pystyvät laskemaan suuriakin pitoisuuksia yksittäisinä hiukkasina. Kasvatusaineena käytetään tyypillisesti jotain alkoholia, esimerkiksi butanolia, tai vettä. (Hinds 1999) Käytetty CPC oli mallia TSI CPC 3775 ja sitä käytettiin näytevirtauksella 1,5 lpm. Hiukkaspitoisuudet olivat mittausten aikana 600 – 6000 cm⁻³. CPC havaitsee tutkittavalla kokovälillä noin 100 % hiukkasista (TSI Inc. 2007b).

FCAE koostuu metallikuoresta, siitä eristetyin Faradayn häkin sisällä olevasta hiukkaset keräävästä suodattimesta ja häkistä virtaa mittaavasta elektrometristä. Elektrometrin mittaama virta vastaa suoraan aerosolivirtauksen sähkövirtaa. Virta on siis suoraan verrannollinen hiukkasten lukumääräpitoisuuteen ja varaukseen. (Dhaniyala et al. 2011) Näin ollen CPC:n ja FCAE:n avulla voidaan seurata sekä hiukkastuottoa että hiukkasten varautumista. Mittaukset suoritettiin, kun tuotto ja varautuminen olivat näiden laitteiden mukaan mahdollisimman tasaiset. Mittauksissa FCAE:n läpi imettiin tilavuusvirtaus 1,9 lpm.

SMPS on laitteisto, joka koostuu DMA:sta ja sitä seuraavasta CPC:stä. DMA luokittelee hiukkaset sähköisen liikkuvuuden mukaan ja CPC mittaa pitoisuuden, joten niillä yhdessä voidaan mitata hiukkasten sähköisen liikkuvuuden jakauma. Jos varaus tunnetaan, tästä saadaan suoraan hiukkasten kokojakauma. Toisaalta jos hiukkasten koko

tunnetaan, saadaan varauslukujakauma. SMPS:ssä DMA:n jännite muuttuu eksponentiaalisesti liukuen ja jakauma saadaan mitattua toivotulta alueelta kymmenissä sekunneissa tai muutamassa minuutissa. Pidemmän mittauksen tarkkuus on parempi, mutta se vaatii näytteen pysymisen muuttumattomana pidempään kuin lyhyt mittaus. (TSI Inc. 2007a; Flagan 2011)

Jakauman määrittäminen SMPS:llä on monimutkaista. Siinä on huomioitava DMA:n jännitteen jatkuva muuttuminen, hiukkasten lentoradan ero nousevalla ja laskevalla jännitteellä, hiukkasten siirtymäaika DMA:n ulostulosta CPC:n havaittavaksi sekä eri liikkuvuuden hiukkasten sekoittuminen CPC:ssä. Lisäksi etenkin pienillä hiukkasilla ja pienillä varauksilla diffuusio ja CPC:n havaitsemistodennäköisyys tulee huomioida. Tässä työssä käytettiin TSI:n Aerosol Instrument Manager -ohjelmiston versiota 10.2 (AIM). Se tuottaa valmiin kokojakauman, ja huomioi edellä mainitut seikat sekä varausjakauman tietyllä varaajalla. (TSI Inc. 2007a; TSI Inc. 2010) Jotta SMPS:llä pystyi arvioimaan tunnetun hiukkaskoon sähköisen liikkuvuuden jakauman, poistettiin diffuusio- ja monivarauskorjaus käytöstä. Jälkimmäisen vaikutus on, että ohjelma olettaa jokaiselle hiukkaselle varausluvun 1. SMPS:n mitat ja säädöt ovat taulukossa 1.

Taulukko 1. SMPS:n osien mitat ja säädöt.

DMA	$L = 4,987 \text{ cm}$
	$R_1 = 1,905 \text{ cm}$
	$R_2 = 0,937 \text{ cm}$
	$Q_{sh} = 15 \text{ lpm}$
	$Q_a = 1,5 \text{ lpm}$
CPC	Malli TSI CPC 3775
	Virtaus 1,5 lpm

SMPS:n skannaus ajettiin pienestä jännitteestä suureen 300 s aikana. Paluu aika (retrace) oli 15 s. Jokaiselle hiukkaskoolle otettiin kaksi näytettä ja laskennassa käytettiin niiden keskiarvoja. Ohjelma oletti sisäisessä laskennassaan kaasun keskimääräiseksi vapaaksi matkaksi $\lambda = 67,3 \text{ nm}$ ja viskositeetiksi $\eta = 1,83245 \cdot 10^{-5} \text{ Pas}$.

Vaihtoehtona SMPS:lle olisi differentiaalin liikkuvuuskokoluokittelija (DMPS). Myös se koostuu DMA:sta ja CPC:stä. Erona on, että DMPS-mittauksessa DMA:n jännite saa yksittäisiä diskreettejä arvoja. Kullakin jännitteellä voidaan mitata mielivaltainen aika ennen

jännitteen muuttamista. Jännitteen muuttamisen jälkeen odotetaan, kunnes pitoisuus tasaantuu, ennen kuin varsinainen mittaaminen alkaa. Pitkä aika samaa jännitettä tarkoittaa tarkempaa mittaustulosta. Toisaalta näytteen on pysyttävä vakaana ensimmäisen jännitteen alusta viimeisen loppuun, eli DMPS:llä paljon pidempään kuin SMPS:llä. Tämä ei kuitenkaan ole laboratorion kalibrointinäytteillä ongelma. DMPS on myös datan analysoinnin kannalta paljon yksinkertaisempi, sillä siinä ei tarvitse laskea mihin mikäkin hiukkanen kuuluu. SMPS-menetelmällä joudutaan myös tekemään takaisinlaskentaa (kuvataan seuraavassa luvussa), mitä DMPS ei vaadi.

DMPS olisi tässä työssä riittävän monella mittapisteellä muuten parempi mittausmenetelmä, mutta se on huomattavasti hitaampi. Käytettäväksi menetelmäksi valikoitui SMPS osin sen nopeuden ja osin saatavilla olleen laitteiston vuoksi. Se sopii tähän työhön hyvin, sillä tavoitteena oli selvittää kasvatusta-varauslaitteiston toimivuus mieluummin nopeasti ja suuntaa antavasti kuin mahdollisimman tarkasti.

6. MITTAUSTULOKSET

Tässä luvussa käsitellään tulosten analysointiin liittyvät ratkaisut ja oletukset. Lopuksi esitellään saadut tulokset ja verrataan vastaavaan varaajaan, joka ei kuitenkaan hyödynnä hiukkasten kasvatusta.

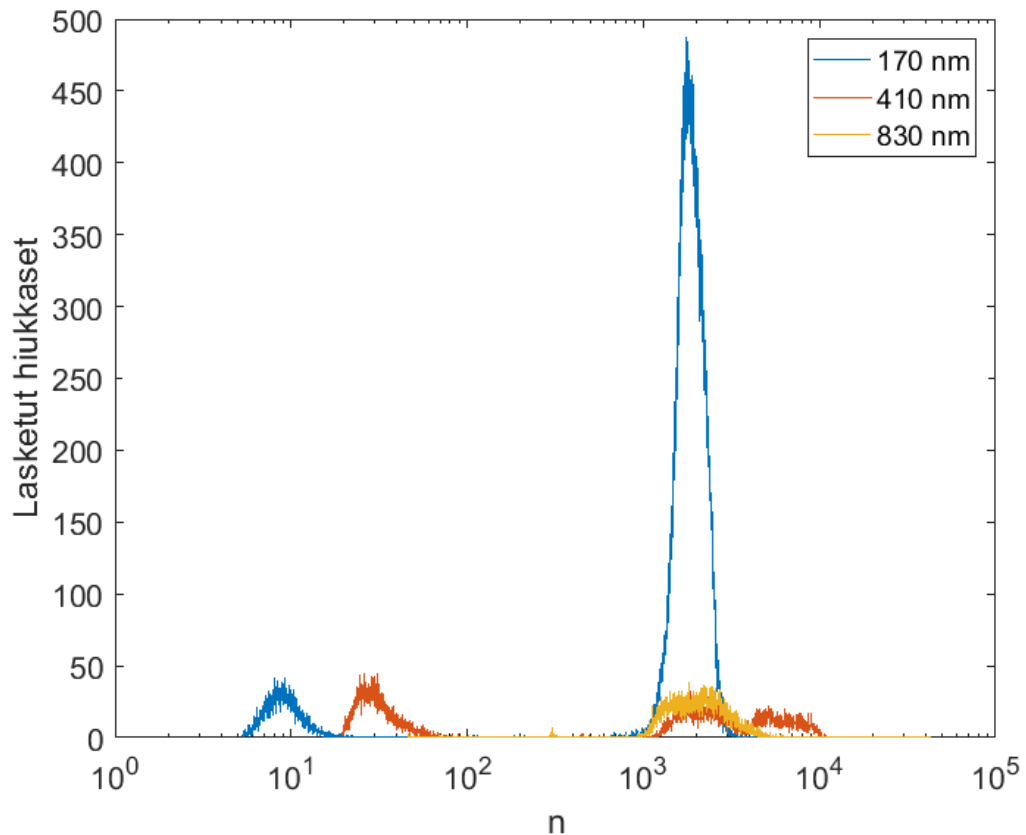
AIM huomioi SMPS-ajossa käytetyn CPC:n havaitsemistodennäköisyyden kullakin hiukkaskoolla, eikä tätä ominaisuutta saanut pois käytöstä. Käytetyn CPC:n rajakoko, eli hiukkaskoko, josta se havaitsee 50 %, oli 4 nm. Pienemmistä se havaitsee vähemmän ja isommista enemmän. Mitattujen hiukkasten sähköiset liikkuvuudet olivat niin isoja, että huomattava osa näytti yhden varauksen oletuksella rajakokoa pienemmältä. Toisaalta ohjelmasta sai ulos myös kussakin aikavälissä havaittujen hiukkasten raakadatan, jota ei ole korjattu mitenkään (TSI Inc. 2010). Raakadatassa ei vielä tule huomioduksi, että saman liikkuvuuden hiukkasia tulee mitattua monessa eri aikavälissä, kun DMA:n siirtofunktio liukuu pienestä suureen. Sillä ei kuitenkaan ole suurta merkitystä tulosten analysoinnin kannalta, koska jakauman muoto pysyy oikeana, eikä kokonaispitoisuudella ole merkitystä.

Raakadata oli jaettu aikaväleihin, ja kullekin aikavälille oli annettu hiukkaskoko yhden varauksen oletuksella. Kokodatalle laskettiin vastaavat Cunninghamin liukukorjauskerroin sekä sähköinen liikkuvuus yhdellä varauksella yhtälöiden (2.6) ja (2.8) mukaisesti. Käytetyt yhtälön (2.6) kertoimet olivat $\alpha = 1,142$, $\beta = 0,558$ ja $\gamma = 0,999$. Nämä ovat samat, joita AIM käyttää laskentaansa. Lisäksi käytettiin AIM:n käyttämiä keskimääräisen vapaan matkan ja viskositeetin arvoja $\lambda = 67,3$ nm ja $\eta = 1,83245 \cdot 10^{-5}$ Pas.

Hiukkasten oikea koko laskettiin SCAR:n jälkeisen DMA:n perusteella yhtälöillä (5.1), (2.6) ja 2. (8) varausluvulla $n = 1$. Oikean koon ja oikeaa kokoa vastaavan liukukorjauskertoimen avulla laskettiin edellä laskettua sähköistä liikkuvuutta vastaava varausluku. Tässä vaiheessa tiedossa oli siis hiukkasten oikea koko sekä niille lasketut hiukkaset kussakin aikavälissä ja aikavälejä vastaavat varausluvut.

Jotta vastaavasta datasta saa todenmukaisen jakauman, tulee mitatun datan sisältämät diskreetit välit normeerata niiden leveydellä. Koska aerosolitieteissä hiukkasjakaumat ovat yleensä log-normaalijakaumia ja kuvat esitetään logaritmisilla asteikoilla (Hinds 1999), tehdään normeeraus hiukkaskoon ylä- ja alarajojen suhteen logaritmin mukaan. Tässä käsiteltävä data oli laskettuja hiukkasia eikä konsentraatio. Toisaalta aikavälit olivat samanmittaiset ja jännite muuttui ajan suhteen eksponentiaalisesti. Täten data oli jo valmiiksi normeerattua.

Kuvassa 6 on esimerkkinä SMPS:llä saadut varauslukujakaumat kolmella eri hiukkaskoolla.



Kuva 6. SMPS:llä mitatut varauslukujakaumat kolmella eri hiukkaskoolla.

Kuvan 6 mukaan jakaumissa oli hiukkaskoosta riippuen 2–3 moodia. Moodeista pienin varausluku vastasi todennäköisesti hiukkasia, jotka eivät kasvaneet lainkaan. Tätä tulkittaa tuki paljon muita moodeja pienempi varausluku ja se, että minimi kasvoi hiukkaskoon kasvaessa. Tämä havainto päti myös kuvasta puuttuvilla muilla hiukkasilla. Lisäksi isoimmilla hiukkasilla pienimmän varausluvun moodia ei näkynyt ollenkaan, kuten kuvassa 830 nm:n hiukkasilla.

Kalliokoski (2015) havaitsi diplomityössään pienemmillä hiukkasilla vastaavat kolmen moodin jakaumat ja pystyi selittämään myös kaksi isomman varausluvun moodia määrittämällä hiukkasten mekaaniset liikkuvuudet uudelleen varaamisen jälkeen. Mekaaninen liikkuvuus riippuu hiukkasen koosta mutta ei varauksesta, joten mekaanisia liikkuvuuksia vertaamalla voi verrata hiukkasten kokoja. Mittausten mukaan suurimman varausluvun moodin kohdalla myös hiukkasen koko pieneni, eli todennäköisesti se koostui coulombisella fissiolla hajonneista hiukkasista. Keskimäinen moodi koostui hiukkasista, jotka olivat kasvaneet ja päättyneet varaamisen jälkeen alkuperäiseen kokoonsa. Täten keskimäisen moodin voi päätellä koostuvan tämän työn kannalta oleellisista

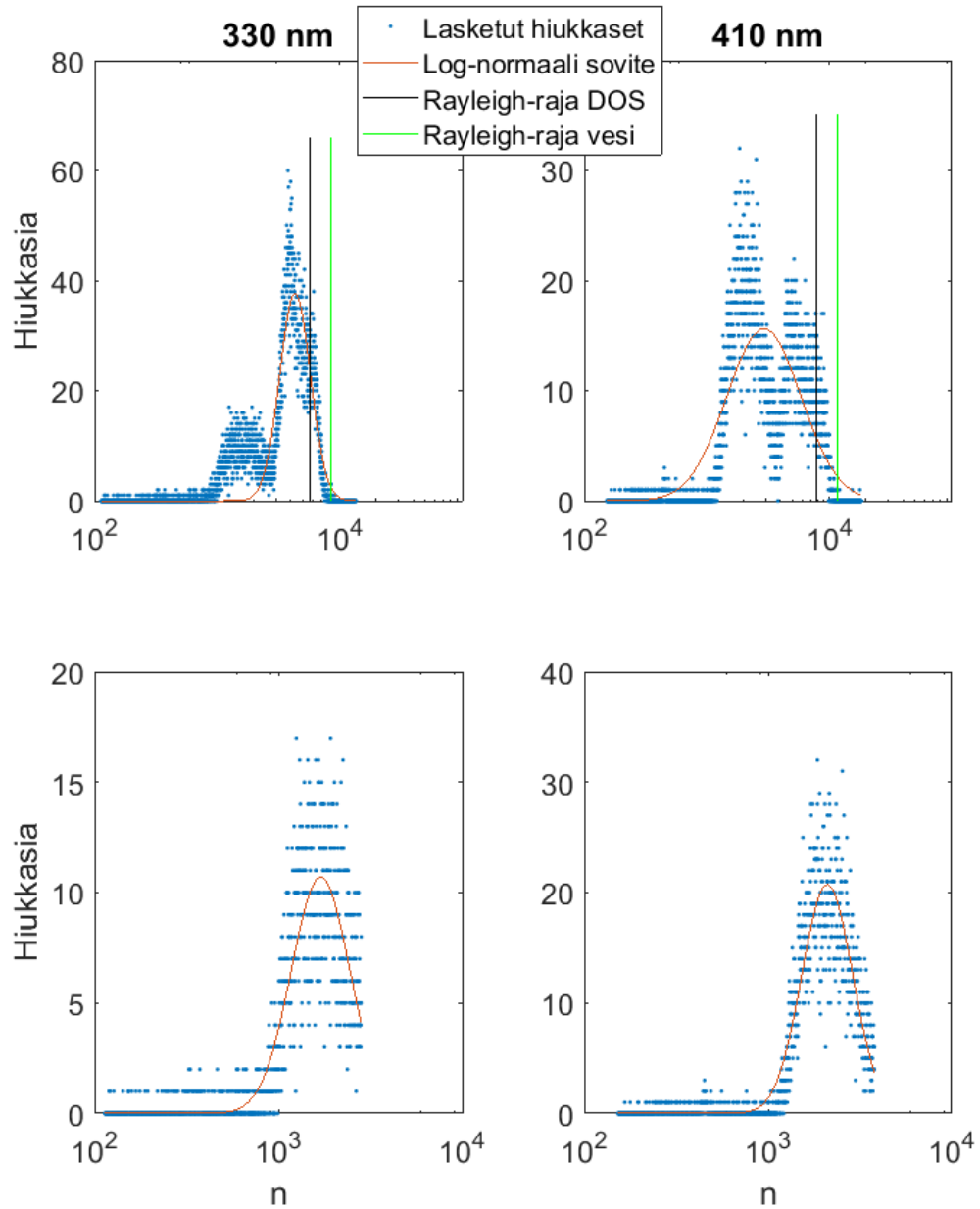
hiukkasista, eli kasvaneista, varautuneista ja alkuperäiseen kokoon kuivuneista stabiileista hiukkasista.

Kun datasta leikattiin pienimmät varausluvut pois, saatiin erikokoisille hiukkasille taulukon 2 mukainen määrä moodeja. Kaikille paitsi 3. ja 4. pienimmille hiukkasille jäi jäljelle yksi moodi. Lisäksi neljälle pienimmälle hiukkaskoolle DOS:n Rayleigh-rajat olivat osin saatujen varauslukujen päällä ja veden Rayleigh-rajat lähellä saatuja varauslukuja. Tästä voi päätellä, että ainakin 3. ja 4. pienimmissä hiukkasissa osa oli hajonnut coulombisella fissiolla. Tällöin on hyvin todennäköistä, että näin olisi käynyt myös pienimmillä hiukkasilla, joilla näkyi vain yksi moodi. Toisaalta isoilla hiukkasilla coulombista fissiota ei todennäköisesti tapahtunut, koska niilläkin näkyi vain yksi moodi ja Rayleigh-rajat olivat saatuja varauslukuja huomattavasti suurempia.

Taulukko 2. *Erikokoisten hiukkasten varauslukujakaumien moodien määrä, kun pienimmät varausluvut on leikattu pois. Kaksi pienintä kokoa on merkitty punaisella, koska niissä todennäköisesti hyvin suuri osa hiukkasista on hajonnut coulombisella fissiolla.*

d (nm)	Moodeja	d (nm)	Moodeja	d (nm)	Moodeja
170	1	410	2	830	1
250	1	490	1	970	1
330	2	660	1	1110	1

Edellä olevan perusteella kaksi pienintä hiukkaskokoa ei ole relevantteja tässä tarkastelussa. Niissä ei ollut jäljellä alkuperäisen kokoisia hiukkasia. Viisi suurinta hiukkaskokoa edustivat hyvää dataa, jossa ei ollut hajonneita hiukkasia mukana. Kahden moodin hiukkasilla moodit olivat toisistaan selvästi erillään, joten niiden dataa pystyi hyödyntämään, kun suurimmat varausluvut leikattiin pois. Kuva 7 havainnollistaa tätä.



Kuva 7. Ylärivillä varauslukujakaumat, joissa on vierekkäin alkuperäiseen kokoon päätyneet ja coulombisella fissiolla hajonneet hiukkaset. Ylärivillä on myös DOS:n ja veden Rayleigh-rajat. Alarivin jakaumista hajonneet hiukkaset on leikattu pois ja sovite on tehty leikattuun dataan.

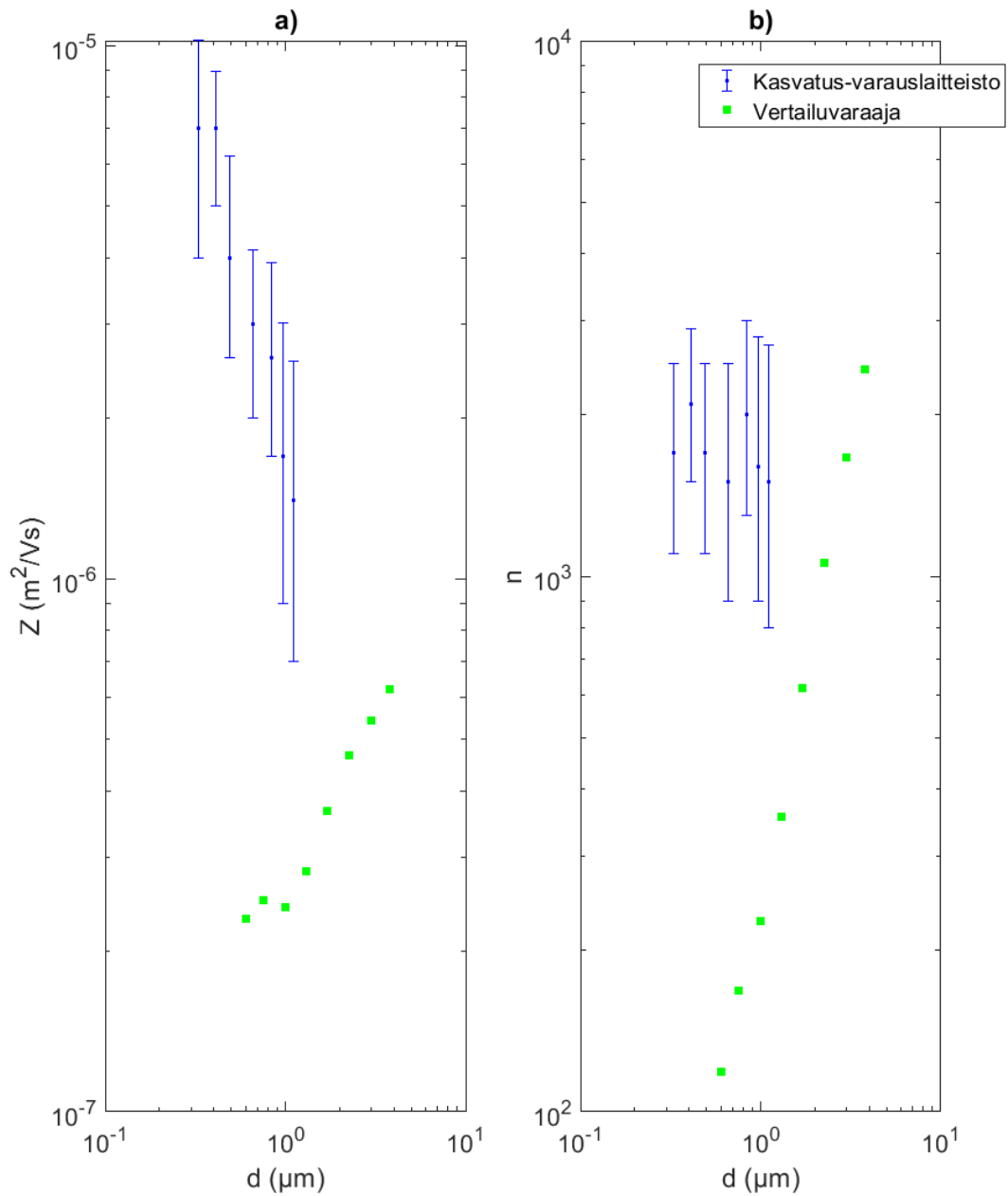
Näin saatuihin varauslukujakaumiin sovitettiin log-normaali-jakaumat. Valittu jakauma on log-normaali eikä normaali, koska varausluku voi olla vain positiivinen. Sovitteiden mukaiset mediaanit, eli log-normaali-jakaumalle geometriset keskiarvot, edustavat kunkin hiukkaskoon saamaa varauslukua. Log-normaali-jakautuneessa datassa suuret arvot kasvattavat keskiarvoa huomattavasti, jolloin se ei monesti ole dataa parhaiten kuvaava keskiluku. Mediaani kuvaa dataa paremmin.

Varausluvun hajontaa kuvataan geometrisellä keskihajonnalla: yläraja saadaan kertomalla ja alaraja jakamalla mediaani geometrisellä keskihajonnalla. Tämä vastaa keskihajontaa normaalijakautuneen muuttujan virheen mittana eli noin 68 %:n luottamusväliä. Lisäksi tämä kuvaa tarkemmin epäsymmetrisen jakauman hajontaa kuin esimerkiksi \pm keskihajonta.

Taulukossa 3 on erikokoisten hiukkasten saamat varausluvut ja niistä lasketut sähköiset liikkuvuudet sekä varauslukujen geometriset keskihajonnat. Esitystarkkuus on kullekin koolle sen virheen mukainen. Virheen tarkkuus on yksi merkitsevä numero tai 15 numeron säännöllä kaksi merkitsevää numeroa. Kullekin koolle on kaksi virhettä (suurempaan ja pienempään suuntaan, ei esitetä taulukossa) ja esitystarkkuus määräytyy vähemmän tarkan virheen mukaan. Tulokset on esitetty virheineen myös kuvassa 8. Kuvassa on mukana vertailuna suurelle varausluvulle optimoidun koronavaraajan tuottama sähköinen liikkuvuus (kuva 8 a)) ja varausluku (kuva 8 b)) (Heikkilä 2018). Myös vertailuvaraajan arvot on määritetty jakauman mediaaneina.

Taulukko 3. *Eri hiukkaskokojen varauslukujen mediaanit ja geometriset keskihajonnat (GSTD) sekä varausluvusta lasketut sähköisen liikkuvuuden mediaanit.*

Suure	330 nm	410 nm	490 nm	660 nm	830 nm	970 nm	1110 nm
<i>n</i> Mediaani	1700	2100	1700	1500	2000	1600	2900
<i>GSTD</i>	1,44	1,38	1,47	1,64	1,48	1,73	1,79
<i>Z</i> Mediaani ($10^{-6} \text{ m}^2/\text{Vs}$)	7	7	4	3	2,6	1,7	1,4



Kuva 8. Mittaustulosten sovitteista lasketut a) sähköiset liikkuvuudet ja b) varausluvut sekä niiden 68 %:n luottamusvälit. Vertailuna suurelle varausluvulle optimoitu koronavaraaja ilman kasvatusta (Heikkilä 2018).

Kuvasta havaitaan, että kasvatuksen kanssa saadut varausluvut ja sähköiset liikkuvuudet olivat huomattavasti suuremmat kuin ilman kasvatusta. On hyvä huomata myös, että vertailuvaraajan datan pienin hiukkaskoko oli 600 nm ja kasvatus-varauslaitteiston pienin noin 300 nm. Alle mikrometrin hiukkaset saivat vastaavan varausluvun kuin noin 3 mikrometrinen ilman kasvatusta. Sähköiset liikkuvuudet ovat noin mikrometrin koossa kasvatuksen kanssa kertaluokkaa suurempia.

7. YHTEENVETO

Tässä kandidaatintyössä esiteltiin aerosolin varauslaitteisto, joka suurentaa alle mikrometrinen hiukkasten varauslukuja ja sähköisiä liikkuvuuksia kondensaatiokasvulla. Toiminta varmennettiin myös kokeellisilla mittauksilla ja tuloksia verrattiin vastaavaan koronavaraajaan, joka ei kuitenkaan kasvata hiukkasia ennen varaamista. Tulosten ja vertailun perusteella kondensaatiokasvulla tehostettu varaaminen kasvattaa varauslukua huomattavasti. Ero sähköisessä liikkuvuudessa on kertaluokkaa suurempi, mikäli hiukkasten oletetaan kuivuvan varaamisen jälkeen alkuperäiseen kokoonsa. Kuivumisolettamaa tukee teoreettisesti kasvatus–varauslaitteiston moderaattorilla alennettu kastepiste sekä Kalliokosken (2015) laboratoriomittaukset.

Työn perusteella laitteisto toimii tutkitulla kokovälillä toivotulla tavalla, joten sitä on aihetta tutkia lisää. Ensimmäinen vaihe olisi mitata jakaumat uudelleen DMPS:llä. Lisäksi hiukashäviöt ja varaustehokkuus pitäisi mitata. Varaustehokkuus tarkoittaa varattujen hiukkasten osuutta kokonaishiukkasmäärästä. Tälle laitteistolle oleellinen suure olisi kuitenkin kasvaneiden ja varattujen mutta ei hajonneiden hiukkasten osuus kokonaishiukkasmäärästä, kun tavoitteena on saada hiukkasille suuri varausluku tai suuri sähköinen liikkuvuus. Kasvanut ja varautunut hiukkanen pitäisi tunnistaa varausluvun perusteella, joten sen määrittelemiseksi pitäisi asettaa jokin vähimmäisvarausluku ensimmäisen kahden moodin väliltä.

Tässä työssä mittaukset tehtiin DOS-hiukkasilla. Laitteistoa olisi aiheellista karakterisoida myös kiinteillä veteen liukenevilla ja veteen liukenemattomilla hiukkasilla.

Motivaationa laitteen tutkimiselle oli tarve saada suurempi varaus tai sähköinen liikkuvuus hiukkasten sähköistä leijutusta varten. Mitattujen sähköisten liikkuvuuksien perusteella laitteisto täyttää tämän tarpeen hyvin, sillä myös vertailuvaraaja on riittävä yli 800 nm:n hiukkasille (Heikkilä 2018). Tämä tulisi kuitenkin vielä kokeilla yhdistämällä kasvatus–varauslaitteisto sähköiseen leijutukseen.

LÄHTEET

Aitken, J. (1888). On the Number of Dust Particles in the Atmosphere. *Nature*. Vol.37, pp.428–430.

Allen, M.D., Raabe, O.G. (1982). Re-evaluation of Millikan's Oil Drop Data for the Motion of Small Particles in Air. *Journal of Aerosol Science*. Vol.13(6), pp.537–547.

Bricard, J., Delattre, P., Madelaine, G., Pourprix, M. (1976). Detection of Ultra-fine Particles by means of a Continuous Flux Condensation Nuclei Counter. In Liu, B.Y.H. (ed.), part IV of *Fine Particles – Aerosol Generation, Measurement, Sampling, and Analysis*. Academic Press, Inc., New York.

Brook, R.D., Rajagopalan, S., Pope, C.A. III, Brook, J.R., Bhatnagar, A., Diez-Roux, A.V., Holguin, F., Hong, Y., Luepker, R.V., Mittleman, M.A., Peters, A., Siscovick, D., Smith, S.C. Jr, Whitsett, L., Kaufman, J.D., American Heart Association Council on Epidemiology and Prevention, Council on the Kidney in Cardiovascular Disease, and Council on Nutrition, Physical Activity and Metabolism (2010). Particulate Matter Air Pollution and Cardiovascular Disease – An Update to the Scientific Statement from the American Heart Association. *Circulation*, Vol.121(21), pp.2331–2378.

Cunningham, E. (1910). On the Velocity of Steady Fall of Spherical Particles through Fluid Medium. *Proceedings of the Royal Society A*. Vol.83, pp.357–365.

Davis E.J. (2011). Electrodynamic Levitation of Particles. In Kulkarni, P., Baron, P.A., Willeke, K. (eds.), chapter 19 of *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications*, 3rd edition. John Wiley & Sons Inc. Hoboken, New Jersey.

Dhaniyala, S., Fierz, M., Keskinen, J., Marjamäki, M. (2011). Instruments Based on Electrical Detection of Aerosols. In Kulkarni, P., Baron, P.A., Willeke, K. (eds.), chapter 18 of *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications*, 3rd edition. John Wiley & Sons Inc. Hoboken, New Jersey.

Flagan, R.C., Seinfeld, J.H. (1988). *Fundamentals of Air Pollution Engineering*. Prentice Hall. Englewood Cliffs, New Jersey.

Flagan, R.C. (2011). Electrical Mobility Methods for Submicrometer Particle Characterization. In Kulkarni, P., Baron, P.A., Willeke, K. (eds.), chapter 15 of *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications*, 3rd edition. John Wiley & Sons Inc. Hoboken, New Jersey.

Heikkilä, P. (2018). Sähködynaaminen pienhiukkasloukku jäänukleaatiohiukkasten optiseen alkuaineanalysointiin. Diplomityö, Tampereen teknillinen yliopisto.

Hering, S.V., Spielman, S.R., Lewis, G.S. (2014). Moderated, Water-Based, Condensational Particle Growth in a Laminar Flow. *Aerosol Science and Technology*. Vol.48(4), pp.401–408.

Hering, S.V., Stolzenburg, M.R. (2005). A Method for Particle Size Amplification by Water Condensation in a Laminar, Thermally Diffusive Flow. *Aerosol Science and Technology*. Vol.39(5), pp.428–436.

Hinds, W.C. (1999). *Aerosol Technology: Properties, Behaviour, and Measurement of Airborne Particles*. John Wiley & Sons Inc. Hoboken, New Jersey.

IPCC, 2013. *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.). Cambridge University Press. Cambridge.

Kalliokoski, J. (2015). *Nanohiukkasten varaustehokkuuden kasvattaminen veden kondensaatiokasvun avulla*. Diplomityö, Tampereen teknillinen yliopisto.

Kousaka, Y., Niida, T., Okuyama, K., Tanaka, H. (1982). Development of a mixing type condensation nucleus counter. *Journal of Aerosol Science*. Vol.13(3), pp.231–240.

Kreisberg, N.M., Spielman, S.R., Eiguren-Fernandez, A., Hering, S.V., Lawler, M.J., Draper, D.C., Smith, J.N. (2018). Water condensation-based nanoparticle charging system: Physical and chemical characterization. *Aerosol Science and Technology*. Vol.52(10), pp.1167–1177.

Lelieveld, J., Evans, J.S., Fnais, M., Giannadaki, G., Pozzer, A. (2015). The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale. *Nature*. Vol.525, pp. 367–371.

Lorentz, H.A. (1895). *Versuch einer Theorie der elektrischen und optischen Erscheinungen in bewegten Körpern*. Brill. Leiden. English translation available at https://en.wikisource.org/wiki/Translation:Attempt_of_a_Theory_of_Electrical_and_Optical_Phenomena_in_Moving_Bodies, viewed November 18 2019.

Millikan, R.A. (1911). The Isolation of an Ion, a Precision Measurement of its Charge, and the Correction of Stokes's Law. *Physical Review*. Vol.32(4), pp.349–397.

Millikan, R.A. (1923). The General Law of Fall of a Small Spherical Body through a Gas, and its Bearing upon the Nature of Molecular Reflection from Surfaces. *Physical Review*. Vol.22(1), pp.1–23.

Moshfegh, A., Shams, M., Ahmadi, G., Ebrahimi, R. (2010). A new expression for spherical aerosol drag in slip flow regime. *Journal of Aerosol Science*. Vol.41(4), pp.384–400.

Rader, D.J. (1990). Momentum slip correction factor for small particles in nine common gases. *Journal of Aerosol Science*. Vol.21(2), pp.161–168.

Rayleigh, F.R.S. (1882). On the Equilibrium of Liquid Conducting Masses Charged with Electricity. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*. Vol.14(87), pp.184–186.

Stokes, G.G. (1851). On the Effect of the Internal Friction of Fluids on the Motion of Pendulums. *Transactions of the Cambridge Philosophical Society*. Vol.9(2), pp.8–106.

Suh, J., Han, B., Kim, D.S., Choi, M. (2005). A method for enhanced charging of nanoparticles via condensation magnification. *Journal of Aerosol Science*. Vol.36(10), pp. 1183–1193.

TSI Incorporated (2007). *Measuring Nanoparticle Size Distributions in Real-Time: Key Factors for Accuracy*. Application Note SMPS-003.

TSI Incorporated (2007). Model 3775 Condensation Particle Counter Operation and Service Manual. Revision D.

TSI Incorporated (2010). Aerosol Instrument Manager Software for Scanning Mobility Particle Sizer SMPS Spectrometer. User's Manual. Revision H.

White, H.J. (1951). Particle Charging in Electrostatic Precipitation. AIEE Transactions. Vol.70, pp.1186–1191.

Yli-Ojanperä, J., Mäkelä, J.M., Marjamäki, M., Rostest, A., Keskinen, J. (2010). Towards traceable particle number concentration standard: Single charged aerosol reference (SCAR). Journal of Aerosol Science. Vol.41(8), pp.719–728.